

## ⑫特許公報(B2) 昭57-55454

⑮ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和57年(1982)11月24日

B 01 J 2/06

6703-4G

発明の数 1

(全3頁)

1

2

## ⑭微小球の製法

審判 昭53-13040

⑮特願 昭50-10610

⑯出願 昭50(1975)1月25日

⑰公開 昭51-86075

⑱昭51(1976)7月28日

⑲発明者 宮田謙一

池田市五月丘3丁目4-13

⑳発明者 中原佳子

池田市五月丘3丁目4-13

㉑出願人 工業技術院長

㉒指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長

## ㉓引用文献

特公 昭31-9375(JP,B1)

特公 昭46-808(JP,B1)

## ㉔特許請求の範囲

1 アルカリ金属珪酸塩およびアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硝酸塩から選ばれた少なくとも1種の水溶性無機化合物の水溶液と水に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とを混合してW/O型乳濁液となし、次いで該乳濁液中の上記無機化合物と反応して水不溶性沈殿を生成する水溶性無機化合物の水溶液を、上記乳濁液と混合することを特徴とした微小球の製法。

## 発明の詳細な説明

本発明は新規な無機質微小球の製法に関する。

無機粉体は、プラスチックの充てん剤、塗料等の着色材、および各種工業用原料として広く用いられているが、それらの粉体を構成している各粒子は、通常針状、板状、または棒状等の異方性の大きい形状をしている。これらの粉体粒子を球形化することによつて、上記各工業分野に種々の利点をもたらされる。その例としては、プラスチック工業における無機粉体の充てん率の上昇、塗料工業における顔料濃度の上昇、および粉体のか

さ比重の低下による輸送および貯蔵の効率化などがある。

従来、無機質微小球の製法としては、原料物質を融解した後、融解物を噴霧して微小球を形成させるものと、水溶液反応によるものが知られている。しかしながら、これらの方法によつて微小球を製造する場合には、製造条件および微小球の組成に著しい制約が存在する。すなわち、前者の製法においては、原料物質を高温融解するため、高温において不安定な物質を用いることができず、また後者の製法においては、水溶液中における結晶生長によつて粒度の調整を行なうため、微小球の粒度の調整に著しい困難が伴われる。

本発明は、このような従来法の欠点を克服するため鋭意研究を重ねた結果、珪酸ナトリウム等の水溶性無機化合物の水溶液と水に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とから調製したW/O型乳濁液及び上記無機化合物と反応して水不溶性沈殿を生成する水溶性無機化合物の水溶液、例えば塩化マグネシウム、硫酸等を混合する時には、上記乳濁液を構成するエマルジョン粒子の大きさ及び形態をそのまま受け継いだ微小球が製造でき、この方法による時は、従来法の欠点がすべて克服され、プラスチックの充填剤等として極めて有効な優れた粉体特性を有する微小球状粉体を取得できることを見出し、ここに本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、アルカリ金属珪酸塩およびアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硝酸塩から選ばれた少なくとも1種の水溶性無機化合物(以下「化合物I」とよぶ)の水溶液と水に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とを混合しW/O型乳濁液となし、次いで該乳濁液中の上記化合物Iと反応して水不溶性沈殿を生成する水溶性化合物(以下「化合物II」とよぶ)の水溶液を上記乳濁液と混合することを特徴とする微小球の製法に係る。

3

本発明方法によれば、従来製造された例のない、ほぼ完全な微小球状を呈し、また多孔性を有する粒度分布の揃った無機質粒子を容易に製造することができる。本発明方法による上記微小球状粒子の生成機構は、現在明確ではないが次の如くであると推定される。即ち化合物Ⅰの水溶液を乳濁させた乳濁液と化合物Ⅱの水溶液との混合によれば、乳濁液を構成するエマルジョンが破壊され、各化合物Ⅰの水溶液滴が、化合物Ⅱの水溶液中に遊離されると同時に該遊離液滴表面で、直ちに化合物Ⅰと化合物Ⅱの解離によつて生成したイオンとが反応し、該表面に上記液滴の形状及び大きさに対応する水不溶性化合物の薄膜が形成され、引き続きこの薄膜を生長させる如く反応が進行し、かくして目的とする水不溶性化合物の球殻状粒子が生成するものと考えられる。いずれにせよ、本発明によれば化合物Ⅰを乳濁液の形態で用い該エマルジョンと化合物Ⅱの水溶液とを接触反応させるという特殊な方法によつてはじめて所期の微小球状粒子を得るに成功したものである。しかも本発明では上記方法によつて常に安定してしかも一定の品質を有する微小球状多孔性粒子を製造できるのであり、これはプラスチックの充填剤や塗料の着色剤等として有用である。

本発明においてはまず化合物Ⅰの水溶液と有機溶媒とを混合してW/O型乳濁液を調製する。ここで化合物Ⅰとしては、例えばLi、Na、K等のアルカリ金属の珪酸塩及びMg、Ca、Sr、Ba等の塩化物、臭化物等のハロゲン化物もしくは硝酸塩を1種単独で又は2種以上混合して使用できる。之等化合物Ⅰは0.5モル/ℓ以上、飽和溶液迄の濃度の水溶液の形態で使用される。上記濃度以下の低濃度の場合、乳濁液を構成する化合物Ⅰの水溶液滴の表面に安定な殻が生成し難く目的とする微小球状粒子は得難い。

また上記において用いられる有機溶媒としては、常温で液状を呈し、反応に関与せず、水に対する溶解度が5%以下の水難溶性乃至不溶性のものであれば広く各種のものを使用できる。これらの有機溶媒の例としては、ベンゼン等の芳香族系有機化合物、ヘプタン等の脂肪族系有機化合物、およびケロシン等の混合物からなる有機溶媒などがある。また上記有機溶媒には、通常約10重量%迄のアルコール類等が混在していても支障はない。

4

有機溶媒の使用量は、得られる乳濁液がW/O型となる限り限定されないが、通常乳濁液の5.0重量%以上好ましくは70~80重量%とするのがよい。乳濁方法は常法に従えばよく、通常の攪拌法、振とう法等を採用できる。乳化に際しては特に必要はないが、公知の乳化剤を添加することができる。乳化剤としては例えばポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等の非イオン性界面活性剤を例示できる。之等乳化剤は有機溶媒に対して好ましくは0.1~3重量%程度の範囲で使用できる。

本発明方法では、次いで上記で調製した乳濁液と、化合物Ⅱの水溶液とを混合する。ここで化合物Ⅱとしては、水溶性を有し、化合物Ⅰと反応して水不溶性沈殿を生成する化合物が使用できる。これは化合物Ⅰの種類に応じて広範な化合物から選択される。例えば化合物Ⅰとしてアルカリ金属の珪酸塩を用いる場合、化合物Ⅱとしては、例えばアルカリ土類金属の塩化物、臭化物、硝酸塩等の他、硫酸等の無機酸等を例示できる。上記においてアルカリ土類金属の塩化物等を用いる場合には、水不溶性のアルカリ土類金属珪酸塩例えば珪酸カルシウム、珪酸バリウム、珪酸ストロンチウム、珪酸マグネシウム等が沈殿析出する。また硫酸等を用いる場合には、珪酸を主成分とする水不溶性沈殿が析出する。また化合物Ⅰとしてアルカリ土類金属のハロゲン化物を用いる場合は、化合物Ⅱとしてはアルカリ金属の炭酸塩例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等を使用でき、之等の各反応によればアルカリ土類金属の炭酸塩例えば炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム等の水不溶性沈殿が夫々析出する。上記化合物Ⅱは、0.1モル/ℓ以上の濃度、好ましくは0.1~2.0モル/ℓ程度の濃度で使用される。上記濃度以下の場合、目的とする球形粒子の生成は困難となる。上記化合物Ⅰと化合物Ⅱとの反応は、常温常圧下に良好に進行する。反応時間は短く通常30分以内では反応は終結する。上記においては反応速度を高めるための加熱操作等を勿論採用することも可能である。

反応終了後は常法に従い、反応液中より生成物

5

6

をろ過等により分離し、水洗、乾燥すればよく、かくして本発明の目的とする無機質微小球を収得できる。

本発明の効果を列挙すれば以下のとおりである。

1 製造に際して高温を必要としないため、高温において不安定な無機物、たとえば炭酸塩および含水塩からなる微小球を製造することができる。

2 乳濁液の作製条件を変えることによつて、微小球の粒度を容易に変化させることができる。

以下本発明の実施例を挙げる。

#### 実施例 1

けい酸ナトリウム水溶液（濃度180g/l）100ccと、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（濃度20g/l）200ccとの混合物を、はげしく振とうして乳濁液を作製する。上記乳濁液を600ccの硫酸水溶液（濃度1.5モル/l）にかくはんしながら加え、1時間放置し、ろ過、洗条、および乾燥を行ない、粒径3~5μ、組成SiO<sub>2</sub>75%、H<sub>2</sub>O25% 20

の多孔性の中空微小球28gを得た。

#### 実施例 2

塩化カルシウム水溶液（濃度111g/l）

100ccとケロシン200ccとの混合物に超音波を照射して乳濁液を作製する。上記乳濁液を300ccの炭酸ナトリウム水溶液（濃度85g/l）に加え、遠心沈降器中にて両者を反応させる。反応後実施例1と同様な処理を行い、粒度1~3μ、組成CaCO<sub>3</sub>93%、H<sub>2</sub>O7%の微小球10g 10を得た。

#### 実施例 3

けい酸ナトリウム水溶液（濃度180g/l）

100ccとドデシルアルコールのトルエン溶液（15g/l）とから作製した乳濁液と、塩化カルシウム（濃度111g/l）と塩化マグネシウム（濃度95g/l）との混合水溶液とから、実施例1と同様な方法によつて、粒度5~10μ、組成MgO11%、CaO18%、SiO<sub>2</sub>53%、H<sub>2</sub>O18%の中空微小球37gを得た。